

10/510343  
PCT/JP03/04435

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

08.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月10日

REC'D 05 JUN 2003

出願番号

Application Number:

特願2002-108504

PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-108504]

出願人

Applicant(s):

科学技術振興事業団

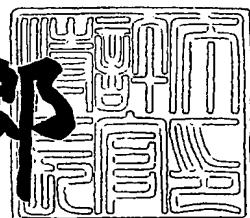
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035884

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P2081JST  
 【提出日】 平成14年 4月10日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区中山6-25-3  
 【氏名】 高村 仁

【発明者】  
 【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区八木山南3-9-6  
 【氏名】 岡田 益男

【特許出願人】  
 【識別番号】 396020800  
 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】  
 【識別番号】 100082876  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 平山 一幸  
 【電話番号】 03-3352-1808

【選任した代理人】  
 【識別番号】 100069958  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 海津 保三

【手数料の表示】  
 【予納台帳番号】 031727  
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
 【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 図面 1  
 【物件名】 要約書 1

特2002-108504

【包括委任状番号】 0013677

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合体型混合導電体及びその作製方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素イオン導電相がガドリニウム添加セリウム酸化物（組成式： $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ 、ただし、 $0 < x < 0.5$ ）からなり、電子導電相がスピネル型Fe複合酸化物（組成式： $MF_{2-x}O_4$ 、ただし、M=Mn, Fe, Co又はNi）からなることを特徴とする、複合体型混合導電体。

【請求項2】 前記酸素イオン導電相は、酸素ガスの酸素イオン化及び酸素イオンの酸素化を促進する触媒を含有しているか、上記触媒が塗布されているか、または、上記触媒を含有しつつ上記触媒が表面に塗布されていることを特徴とする、請求項1に記載の複合体型混合導電体。

【請求項3】 前記触媒は、RuまたはNi、またはこれらの組み合わせであることを特徴とする、請求項2に記載の複合体型混合導電体。

【請求項4】 前記ガドリニウム添加セリウム酸化物相及びスピネル型Fe複合酸化物相は、それぞれ $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細粒径を有し、上記各々の相が互いに均一に混合し、上記各相がそれぞれ導電ネットワークを形成していることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の複合体型混合導電体。

【請求項5】 前記スピネル型Fe複合酸化物相のガドリウム添加セリウム酸化物相に対する体積組成は、5%から40%であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の複合体型混合導電体。

【請求項6】 ガドリニウム添加セリウム酸化物相を構成する金属の塩と、スピネル型Fe複合酸化物相を構成する金属の塩と、酸素ガスの酸素イオン化及び酸素イオンの酸素化を促進する触媒と、キレート錯体と、キレート重合剤とを混合して高分子化し、この高分子化した混合相を炭化し、この炭化した混合相の炭素を酸化脱離して上記金属の酸化物相を作製し、この酸化物相を粉碎し、この粉碎した酸化物相を加圧焼成して複合体型導電体を作製することを特徴とする、複合体型混合導電体の作製方法。

【請求項7】 ガドリニウム添加セリウム酸化物相を構成する金属の塩と、スピネル型Fe複合酸化物相を構成する金属の塩と、キレート錯体と、キレート

重合剤とを混合して高分子化し、この高分子化した混合相を炭化し、この炭化した混合相の炭素を酸化脱離して上記金属の酸化物相を作製し、この酸化物相を粉碎し、この粉碎した酸化物相を加圧焼成し、酸素ガスの酸素イオン化及び酸素イオンの酸素化を促進する触媒を塗布して作製することを特徴とする、複合体型混合導電体の作製方法。

【請求項8】 前記ガドリニウム添加セリウム酸化物相を構成する金属の塩は、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、または $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Gd}(\text{OH})_3$ であり、

前記スピネル型 $\text{Fe}$ 複合酸化物相を構成する金属の塩は、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のいずれか1つ、またはこれらの組み合わせであり、

前記触媒は $\text{Ru}$ または $\text{Ni}$ 、またはこれらの組み合わせであり、

前記キレート錯体は無水クエン酸であり、

前記キレート重合剤はエチレングリコールであることを特徴とする、請求項6または7に記載の複合体型混合導電体の作製方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素イオン・電子混合導電性および酸素透過という機能を有する複合体型混合導電体およびその作製方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、燃料電池の電極材料や、空気からの酸素分離または天然ガスの部分酸化に供される酸素透過膜として好適に使用され得る複合体型混合導電体と、その作製方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

酸素イオン・電子混合導電体（以下、混合導電体）は、高い酸素イオン導電率と電子導電率を同時に有するものである。この物質を上述の分野に応用するためには、高い混合導電性が空気等の高酸素分圧から水素ガスや天然ガスといった極低酸素分圧に至る幅広い領域で維持され、かつ、通常使用される500～100

0°C程度の温度で化学的、機械的に安定であることが要求される。

### 【0003】

酸素イオン・電子混合導電体には大きく分類して以下の2つの型がある。

#### (1) 単相型混合導電体。

これは、その物質自体が混合導電性を有するものであり、例としては、La-Sr-Co-Fe、およびLa-Sr-Ga-Fe系ペロブスカイト型酸化物が知られている。

#### (2) 複合体型混合導電体。

これは、単体としては、酸素イオン導電性または電子導電性のいずれか一方しか示さない物質を複合体とすることにより混合導電性を発現させるものであり、例としてはイオン導電体であるイットリウム安定化ジルコニア(YSZ)と電子伝導体である金属Pdの混合体やガドリニウム添加セリウム酸化物とLa-Sr-Mn系ペロブスカイト型酸化物の混合体等がある。

### 【0004】

単相型混合導電体の場合は高い混合導電性が得られる物質系が非常に限られているのに対し、複合体型では幅広い材料が適用対象となりうる。また、複合体型混合導電体では数種類の物質を含有することから、副次的な機能、例えば触媒機能等を付与することも可能となる。

### 【0005】

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、複合体型混合導電体にも特有の問題がある。例えば、YSZ-Pd複合体では一方がセラミックスであるのに対し他方は金属相であるため、緻密な焼結体を作製するのが困難であること、また、緻密な焼結体が得られても両相の熱膨張係数が大きく異なる場合、熱サイクル等により破壊が生じることが挙げられる。

さらに、混合導電性を発現させるためには酸素イオン導電相と電子導電相が、各々導電ネットワークを形成する必要があるため、各相の体積分率に起因するパーコレーションの問題を考慮する必要がある。パーコレーションとは、例えば金属の粉体を絶縁体のマトリックスに混合して電気伝導性を得ようとするとき、金

属粉体がある体積分率（臨界体積分率）を越えたときに絶縁体中に金属粉体のネットワークができて電気伝導性が急激に増加する現象である。

また、高い混合導電性が得られる場合でも、高温での使用時に両相が化学反応を引き起こし、界面に混合導電性を阻害する異相が形成されることによる経時劣化が起こりやすいことが、ガドリニウム添加セリウム酸化物とLa-Sr-Mn系ペロブスカイト型酸化物の混合体において指摘されている。

#### 【0006】

上記課題に鑑み、本発明は、酸素イオン導電相と電子導電相とが均一に混合すると共に熱膨張係数の違いによって破壊せず、酸素イオン導電相と電子導電相が各々導電ネットワークを形成し、両相が反応しても異相が形成されない複合体型混合導電体及びこの複合体型混合導電体の作製方法を提供し、これにより、酸素透過性が高く、経時劣化も起こりにくい複合体型混合導電体を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明の複合体型導電体は、酸素イオン導電相がガドリニウム添加セリウム酸化物（組成式： $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ 、ただし、 $0 < x < 0.5$ ）からなり、電子導電相がスピネル型Fe複合酸化物（組成式： $MF_{2-x}O_4$ 、ただし、M=Mn, Fe, Co, Ni）からなることを特徴とする。

本発明の複合体型導電体において、酸素イオン導電相は、酸素ガスの酸素イオン化及び酸素イオンの酸素化を促進する触媒を含有しているか、または、酸素イオン導電相の表面に酸素ガスの酸素イオン化及び酸素イオンの酸素化を促進する触媒が塗布されていることを特徴とする。

本発明の複合体型導電体において、前記ガドリニウム添加セリウム酸化物相及びスピネル型Fe複合酸化物相は、それぞれ $1\mu m$ 以下の微細粒径を有し、各々の相が互いに均一に混合し、各相が導電ネットワークを形成していることを特徴とする。

また、本発明の複合体型導電体において、スピネル型Fe複合酸化物相のガド

リウム添加セリウム酸化物相に対する体積組成は、5%から40%であることを特徴とする。

この構成によれば、酸素イオン導電相と電子導電相が互いに低い固溶度を有しており両相間の化学反応が起こりにくく、また両相間で化学反応が起こっても混合導電性を阻害する異相が生じない。また、粒径が極めて微細で均一に混合しているから、酸素イオン導電相と電子導電相とが熱膨張係数の違いによって破壊せず、また、電子導電相の酸素イオン導電相に対する体積組成が5%から40%であるので、電子導電相と酸素イオン導電相が各々導電ネットワークを形成する。

また、酸素ガスの酸素イオン化及び酸素イオンの酸素化を促進する触媒を含有、または表面に塗布されているので、酸素イオン及び酸素の生成速度が大きい。

従って、酸素透過性が高く、経時劣化も起こりにくい複合体型混合導電体を提供することができる。

#### 【0008】

また、本発明の複合体型導電体の作製方法は、ガドリニウム添加セリウム酸化物相を構成する金属の塩と、スピネル型Fe複合酸化物相を構成する金属の塩と、酸素ガスの酸素イオン化及び酸素イオンの酸素化を促進する触媒と、キレート錯体と、キレート重合剤とを混合して高分子化し、この高分子化した混合相を炭化し、この炭化した混合相の炭素を酸化脱離して上記金属の酸化物相を作製し、この酸化物相を粉碎し、この粉碎した酸化物相を加圧焼成して作製することを特徴とする。

前記触媒は、加圧焼成後に塗布しても良い。

ガドリニウム添加セリウム酸化物相を構成する金属の塩は、好ましくは、Ce<sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></sub>·6H<sub>2</sub>O及びGd<sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></sub>·5H<sub>2</sub>O、またはCe<sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></sub>·6H<sub>2</sub>O及びGd<sub>(OH)<sub>3</sub></sub>であり、スピネル型Fe複合酸化物相を構成する金属の塩は、Fe<sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></sub>·9H<sub>2</sub>O、Co<sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>·6H<sub>2</sub>O、Ni<sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>·6H<sub>2</sub>O、または、Mn<sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>·6H<sub>2</sub>Oのいずれか1つ、またはこれらの組み合わせであり、触媒はRuまたはNi、またはこれらの組み合わせであり、キレート錯体は無水クエン酸であり、キレート重合剤はエチレングリコールである。

この方法によれば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細粒径を有するガドリニウム添加セリウム酸化物相、及びスピネル型Fe複合酸化物相が形成され、酸素ガスの酸素イオン化及び酸素イオンの酸素化を促進する触媒を有し、これらの相が互いに微細に混合して各々の相が導電ネットワークを形成した複合体型導電体を作製することができる。

## 【0009】

このように、本発明によれば、酸素透過性が高く、経時劣化も起こりにくい複合体型混合導電体を提供することができる。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照しつつ、具体的な実施例に基づいて詳細に説明する。

本発明の作製方法は、液相混合法、別名、Pechini法、錯体重合法を使用することを特徴としている。この方法によれば、単なる液体状態の混合ではなく、種々の金属元素を重合体の中に閉じ込めてることにより原子レベルでの混合状態を得て、引き続く焼成において均一な組成を有する試料を作製することができる。単に硝酸塩や塩化物を水に溶かしただけでは、液体の状態では原子レベルで混合されるが、蒸発に伴い各塩が粒として析出してしまう。液相混合法では錯体（ポリマー）の中に金属元素が閉じ込められるので、液相から固相になっても均一な混合状態が保たれる。本発明では、イオン導電体と電子伝導体を均一にかつ微細に混合する必要があるため、液相混合法を使用する。また、その均一性が良いために、両相が予期しない副次的な反応を引き起こす可能性があるが、本発明の、ガドリニウム添加セリウム酸化物相とスピネル型Fe複合酸化物相とでは、このような好ましくない副次的な反応が起こらない、また起こったとしても酸素透過には悪影響を及ぼさないということを見出した。

## 【0011】

次に、本発明の作製方法を、M=Coの場合を例に詳細に説明する。

液相混合法における溶液原料には、キレート錯体配位子として無水クエン酸（Aldrich社製、純度99.5%）、キレート重合剤としてエチレングリコ

ール (Aldrich 社製, 純度 99%) を用いた。また、金属元素としては、  
 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (高純度化学社製, 純度 99.9%)、 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (高純度化学社製, 純度 99.9%)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (高純度化学社製, 純度 99.9%)、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (高純度化学社製, 純度 99.9%) を使用した。

試料の作製にあたって、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (以下、CFOと呼ぶ) の  $(\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{1.9}$  (以下、GDCと呼ぶ) に対する体積組成  $x$  を 0.05 (5%) から 0.4 (40%) とした。すなわち、CFO と GDC の配合比は、 $x\%$  と  $100 - x\%$  である。以下、 $x \cdot v \circ 1\%$  のスピネル型酸化物 (CFO) を含有する試料を  $x$  CFO と呼ぶ。

#### 【0012】

まず、所定の組成比となるようにそれぞれの溶液を秤量し、スターラーで混合した。徐々に温度を 200°C 程度まで上げながら 4 ~ 5 時間程度攪拌し、高分子化させた。十分に粘性が高くなった段階で、電気炉にて 400°C で完全に炭化させた。すなわち、C-C 鎮または C-H 鎮を切った。その後、メノウ乳鉢でこれを軽く粉碎し、再び電気炉で 700 °C にて仮焼し、酸化物相を得た。得られた粉末は油圧式ハンドプレスにて  $\phi 20\text{ mm} \times$  約 1 mm のペレット状に成型し、その後 300 MPa にて冷間静水圧プレスした。焼成条件は 1300°C、2 時間、大気中とした。また、試料として Ru, Ni を含有するもの、および表面に Ni 触媒を塗布したものも作製した。

#### 【0013】

図 1 および図 2 は、1300°C で焼成された 17 CFO の透過電子顕微鏡像を示す図である。図 1 より、GDC、CFO ともに 0.2 ~ 0.5  $\mu\text{m}$  の結晶粒径となっていることがわかる。また、図 2 において顕著にみられるように、粒子の粒界領域に、約 50 nm の幅をもつ粒界相の存在が確認される。通常の複合体型混合導電体ではこのような粒界相の生成が混合導電性を阻害するが、本試料においては、この部分は各々 10 nm 程度の超微細な GDC と CFO の混合状態となっていることが確認され、混合導電性を阻害する異相の存在は認められなかった。

## 【0014】

次に、試料の電気的特性、及び酸素透過特性を説明する。

電気的特性は、一定酸素分圧中、一定温度中に試料を固定し、試料から電極を引き出して4端子法で測定した。

試料の電気特性は、酸素分圧が $1 \sim 10^{-6}$  atmの範囲においては、p型ホール伝導が優勢であり、また、酸素分圧が $1 \sim 10^{-6}$  atm以下の範囲においては、n型電子伝導が優勢である混合導電体であることが確認された。

## 【0015】

図3は、酸素透過特性の測定に用いた測定系を示す図である。

透明石英管1の底部にソーダガラスのリング2を介して、穴を有するセラミックス板3を密封して固定した透過酸素測定部4と、透明石英管1の底部に穴を有するセラミックス板3を固定した大気圧印加部5とを用意し、この両方のセラミックス板3の間に金リング6を介して試料7を固定する。大気圧印加部5側から、アルミナ管8を介して高温の空気を送り込む。アルミナ管8の出口の温度を熱電対9で測定して試料温度とした。Heガス、またはH<sub>2</sub>とArの混合ガスをアルミナ管10を介して導入する。Heを導入した場合は、Heガス流に空気側から試料を透過し混合された酸素量をガスクロマト装置、及び4重極型ガス質量分析装置により分析し、単位時間当たり単位面積当たりの透過酸素分子数jO<sub>2</sub>を求める。また、H<sub>2</sub>とArの混合ガスを導入した場合は、H<sub>2</sub>の減少量の半分を透過酸素分子数jO<sub>2</sub>とした。

## 【0016】

図4は、本発明のGDC-CFO複合体型混合導電体の酸素透過特性を示す図である。図において、複合体型混合導電体の種類を、GDCに対するCFOの体積組成と添加触媒の種類で示しており、測定温度は1000°Cである。また、図の下段には、従来の複合体型混合導電体の酸素透過特性を示す。

図から明らかなように、本発明のGDC-CFO複合体型混合導電体の酸素透過特性は、従来のものと同等もしくはそれ以上の酸素透過特性を示している。

また、触媒としてNiおよびRuを含有させ、表面にNi触媒を塗布したもの(24CFO-Niおよび24CFO-Ru)はさらに高い酸素透過特性を示し

た。

これに加えて特筆すべきことは、24 CFO-Ru試料において、キャリアガスをAr-H<sub>2</sub>とした場合、酸素透過流束密度が1.26 μmol·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>と、単相型混合導電体に匹敵する酸素透過特性を示した点である。この24 CFO-Ru試料は、Ar-H<sub>2</sub>下での酸素透過実験中も化学的・機械的に安定であった。

以上のことから、本発明のGDC-CFO複合体は新規な高性能混合導電体・酸素透過膜であることがわかる。

なお、比較に用いた25GCCとは、酸素イオン導電相GDCに、組成式(G<sub>d</sub><sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)CoO<sub>3</sub>で表される電子導電相GCCを体積比で25%混合した複合型混合導電体である。また、25LSMとは、酸素イオン導電相GDCに、組成式(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)MnO<sub>3</sub>で表される電子導電相LSMを体積比で25%混合した複合型混合導電体である。

#### 【0017】

#### 【発明の効果】

上記説明から理解されるように、本発明によれば、酸素イオン導電相と電子導電相とが均一に混合し、熱膨張係数の違いによる破壊が無く、酸素イオン導電相と電子導電相とが均一に混合して各々導電ネットワークを形成しており、かつ、両相が反応しても異相が形成されないので、酸素透過性が高く、経時劣化も起こりにくい複合体型混合導電体を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明のGDC-CFO複合体型混合導電体の透過電子顕微鏡像を示す図である。

##### 【図2】

本発明のGDC-CFO複合体型混合導電体の透過電子顕微鏡像を示す図である（高倍率）。

##### 【図3】

酸素透過特性の測定に用いた測定系を示す図である。

【図4】

本発明に係るGDC-CFO複合体型混合導電体の酸素透過特性を示す図表である。

【符号の説明】

- 1 透明石英管
- 2 ソーダガラスのリング
- 3 セラミックス板
- 4 透過酸素測定部
- 5 大気圧印加部
- 6 金リング
- 7 試料
- 8 アルミナ管
- 9 熱電対
- 10 アルミナ管

特2002-108504

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】

図面

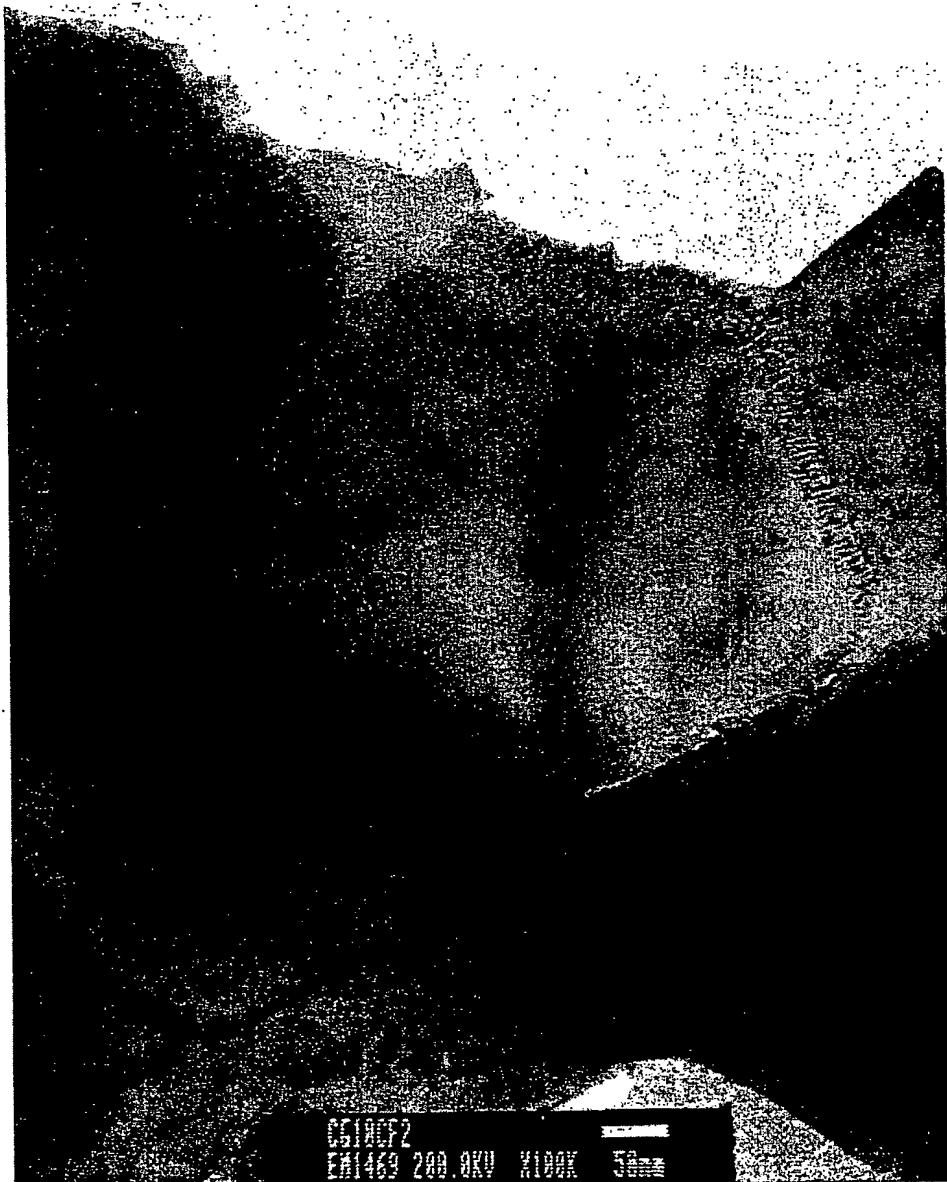
【図1】



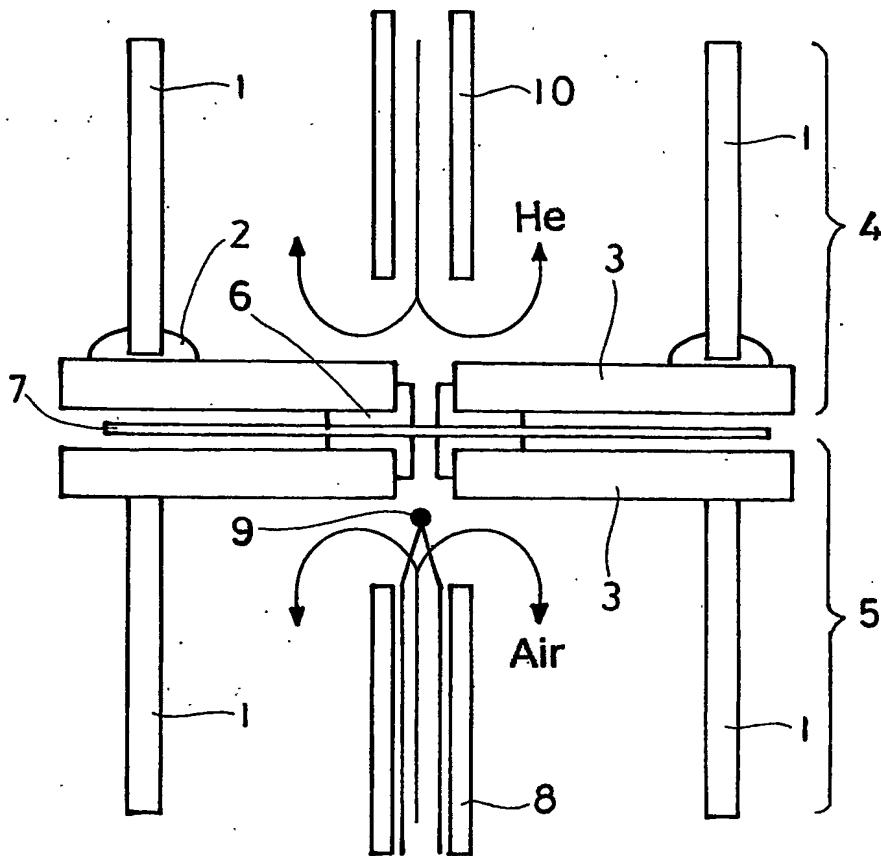
特2002-108504

【図2】

BEST AVAILABLE COPY



【図3】



【図4】

## GDC-x vol% CFO 複合体の酸素透過特性

複合体組成	温度 (°C)	膜厚 (mm)	ガス	$j_{O_2}$ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Ref
31CFO	1000	1.38	He	0.107	This work
24CFO-Ni	1000	1.05	He	0.204	This work
24CFO-Ru	1000	1.04	He	0.208	This work
24CFO-Ru	1000	0.86	Ar-H <sub>2</sub>	1.260	This work
25GCC	1000	1.50	He	0.083	(1)
25LSM	950	1.00	He	0.067	(2)

(1) U. Niggeet *et. al.* Solid State Ionics 146 (2002) 163.(2) V.V. Kharton *et. al.* J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 1763.

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸素透過性が高く、経時劣化も起こりにくい複合体型混合導電体とその作製方法を提供する。

【解決手段】 酸素イオン導電相がガドリニウム添加セリウム酸化物（組成式： $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ 、ただし、 $0 < x < 0.5$ ）からなり、電子導電相がスピネル型Fe複合酸化物（組成式： $MF_{e_2}O_4$ 、ただし、M=Mn, Fe, Co, Ni）からなり、両相の粒径はそれぞれ $1\mu m$ 以下であり、両相が互いに均一に混合し、両相が各々導電ネットワークを形成している。両相は、互いに低い固溶度を有しており両相間の化学反応が起こりにくく、また両相間で化学反応が起こっても混合導電性を阻害する異相が生じない。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日

[変更理由] 名称変更

住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名 科学技術振興事業団